

POWERED BY Dialog

**Back coating material for heat-sensitive transfer sheet - contg. polyvinyl polymer curable with heat or in presence of radical polymerisation initiator****Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM KK****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 60197710	A	19851007	JP 8452842	A	19840320	198546	B
JP 94033006	B2	19940502	JP 8452842	A	19840320	199416	

**Priority Applications (Number Kind Date): JP 8452842 A ( 19840320)****Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 60197710	A		12		
JP 94033006	B2		10	B41M-005/40	Based on patent JP 60197710

**Abstract:**

JP 60197710 A

Coating material comprises vinyl polymer of structural unit (I) (where R' is -H or methyl; R<sub>2</sub> is alkyl with more than 12C; X is -H or alkyl having -OH, -COOH, epoxy, -NCO, amino, sulphone, aziridinyl or radical polymerisable unsatd. gp.; m and n are integers). The vinyl polymer includes, e.g., copolymer or polymer blend of two homopolymers. The copolymer is obtd. by copolymerisation of (I) and (II) (I) includes, e.g., lauryl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate or linolenyl (meth)acrylate. (II) includes, e.g., N-methylol acrylamide, 2-hydroxyethyl(meth)acrylate, (meth)acrylic acid, glycidyl methacrylate, (meth)acrylamide, 2-acrylamide-2-methylpropane sulphonic acid or reaction prod. of 2,4- toluene diisocyanate and 2-hydroxy ethylacrylate. Pref. the soln. contg. the copolymer is coated on transfer sheet and cured by heating or UV irradiation.

ADVANTAGE - Back coating layer has improved heat-resistance and slip property.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4460293

1. JP.06-033006.B(1994)

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermal-ink-transfer-printing sheet characterized by forming the layer which hardened the copolymer which contains in one side of plastic film the monomer which a carbon number becomes from the acrylic acid or methacrylic-acid derivative which has the acrylic ester or the methacrylic ester, and the thermosetting functional group of 12 or more higher alcohol by heat or the radical polymerization, and forming the thermal-ink-transfer-printing nature ink layer in the opposite side of this plastic film.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

This invention forms the good hardening film of thermal resistance and skid nature in one side of plastic film with the new coating ingredient which forms the hardening film which therefore excelled [ radical / heat or ] in thermal resistance and skid nature, and relates to the hot printing sheet which prepared the ingredient layer which shifts to the opposite side of this plastic film with heating, and is imprinted to a transferred object.

In order to obtain an image according to image information by the thermal head, the imprint sheet of the sensible-heat melting imprint mold which prepared the thermofusion nature wax layer by which the pigment and the color are distributed on the base sheet, or the sensible-heat sublimation imprint sheet which has the layer which made the sublimability color contain in a binder is beginning to be used in recent years.

As a base sheet of such a thermal-ink-transfer-printing sheet, there are a condenser paper, polyester film, a polypropylene film, cellophane, a cellulose acetate film, etc., and the object (5-12micro) is used as thickness. Among these base sheets, by the reasons of the homogeneity of thickness, the smooth nature of a field, the ease of actuation within a printer, etc., polyester film is fond and is used. by the way, the so-called sticking to which the aforementioned sensible-heat melting imprint layer or a sensible-heat sublimation imprint layer is prepared in this polyester film, and the base sheet itself will weld it to a thermal head a \*\*\*\*\* case by the thermal head from the rear face of a film if it is going to print heating printing with energy required in order to obtain sufficient printing concentration -- generating -- an imprint film -- transit impossible and \*\*\*\*\* -- when remarkable, a film will fracture from that part.

In order to solve these troubles, Although some attempts which prepare a heat-resistant protective layer in the rear face of a base material sheet are proposed, when some of the example is illustrated, at the rear face of the base as a metal layer or an antifriction layer How (JP,55-7467,A) to prepare heat-resistant-resin layers, such as approach (JP,54-143152,A, JP,57-74195,A) silicone which prepares a silicon oxide layer, and epoxy, It is the approach (JP,56-155794,A) of preparing the layer which made the approach (JP,57-129789,A) or slippage inorganic pigment which prepares the resin layer which added the surfactant of a solid-state or a semisolid etc. in ordinary temperature containing in heat resistant resin etc.

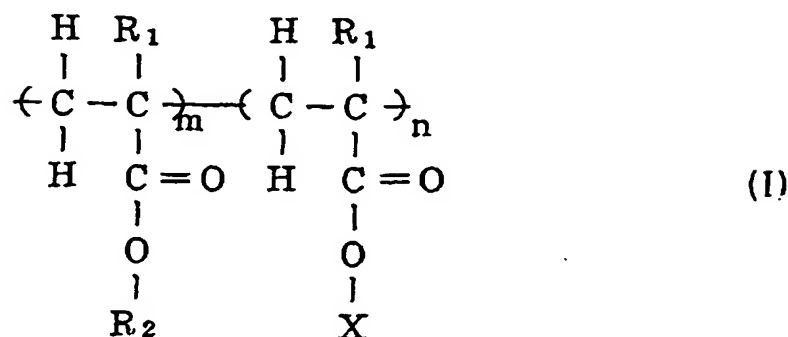
however, these proposals -- vacuum evaporation etc. -- high -- skid nature to perform [ to need aging of long duration, in order to need a price process, or heat energy required for heat curing is great and to obtain \*\*\*\*\* and sufficient thermal resistance, or ] transit of a thermal head smoothly -- inadequate -- \*\*\*\*\*.

Moreover, adding lubricant, such as a surfactant, has the fault of promoting adhesion of the sordes to a thermal head, and it is \*\*\*\*\*.

Therefore, it is in the purpose of this invention canceling the above-mentioned fault of a Prior art, namely, is in obtaining the coating ingredient which forms the resin film which has skid nature required [ it is stable, and ] in order to smooth transit to the heat energy of the thermal head in the case of printing.

this invention persons reached [ that the film which is slippery with the extremely excellent thermal stability, and has a sex generates, and ] a header and this invention, when a carbon number hardened \*\*\*\*\* and a copolymer by heat or the radical polymerization with the copolymer containing the acrylic ester or methacrylic ester of 12 or more higher alcohol.

This invention contains the vinyl system polymer which has in a molecule the structure shown in the following general formula (I), prepares the layer which consists of a coating ingredient which can be hardened in heat or a radical in one side of plastic film, and relates to the thermal-ink-transfer-printing sheet in which the thermal-ink-transfer-printing nature ink layer was formed to the opposite side of this plastic film.



ただしR<sub>1</sub>はHもしくはCH<sub>3</sub>。  
 R<sub>2</sub>は炭素数12以上の長鎖アルキル基Xは水酸基含有アルキル基、カルボキシ基含有アルキル基、エポキシ基含有アルキル基、アジリジニル基含有アルキル基、アミノ基含有アルキル基、イソシアネート含有アルキル基、ラジカル重合性不飽和基含有アルキル基、又はスルホン基含有アルキル基。  
 n≧0, m≧0

Although the coating ingredient by this invention is a polymer which has the acrylic ester or the methacrylic ester, and the thermosetting functional group of with a carbon numbers of 12 or more higher alcohol as a structural unit, respectively, these structural units of \*\*\*\*\* are also good at any of the blend with a copolymer including the blend of a copolymer including both, and the homopolymers which have each structural unit, or both structural unit, and the polymer which does not include these structural units, and can add a radical polymerization nature partial saturation monomer further to said one of polymers.

As the acrylic ester or methacrylic ester of with a carbon numbers of 12 or more which are the 1st structural unit higher alcohol, the ester of alcohol, such as lauryl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, myristyl alcohol, pentadecyl alcohol, nona decyl alcohol, EIKO sill alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol, and behenyl alcohol, an acrylic acid, or a methacrylic acid is raised, for example. Moreover, in this invention, the above-mentioned alcohols and the ester of unsaturated carboxylic acid, such as an itaconic acid, a maleic acid, and boletic acid, can be used. From the field of the effectiveness of skid nature, stearylacrylate, stearyl methacrylate, behenyl acrylate, especially behenyl methacrylate, etc. are desirable.

In order to introduce the thermosetting functional group which is the 2nd structural unit, copolymerization of the monomer like a less or equal is carried out.

(1) The monomer which has a hydroxyl group : N-methylol acrylamide, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxy butyl methacrylate, 2-hydroxy \*\*3-phenoxy propyl methacrylate, 2-hydroxy \*\*3-phenoxypropylacrylate, etc.

(2) The monomer which has a carboxyl group : acryloyloxyethyl mono-succinate etc.

(3) The monomer which has an epoxy group : glycidyl methacrylate etc.

(4) The monomer which has an aziridinyl radical : 2-aziridinyl ethyl methacrylate, 2-aziridinyl propionic-acid allyl compound, etc.

(5) The monomer which has an amino group : acrylamide, methacrylamide, diacetone acrylamide, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylamino ethyl methacrylate, etc.

(6) The monomer which has a sulfone radical : 2-acrylamide-isobutane sulfonic acid.

(7) The monomer which has an isocyanate radical : the addition product of the radial polymerization nature monomer which has 2 and 4-toluene diisocyanate, diisocyanate, such as an one mol addition product of one-mol pairs of 2-hydroxyethyl acrylate, and active hydrogen.

Furthermore, in order to adjust the glass transition point of a copolymer or to adjust the physical properties of the hardening film, copolymerization of other copolymerizable following monomers can be used and carried out. For example, methyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, propylacrylate, propyl methacrylate, Butyl acrylate, butyl methacrylate, isobutyl acrylate, Isobutyl methacrylate, t-butyl acrylate, t-butyl methacrylate, Isoamyl acrylate, isoamyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, Although cyclohexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, etc. are used, in order to obtain usually good thermal resistance, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, etc. used as a

high glass transition point polymer are desirable.

The polymerization of other copolymerizable monomers is carried out by approaches, such as the usual solution polymerization, emulsion polymerization, and pearl polymerization, if needed [ a monomer and if needed ] for introducing the monomer and the thermosetting functional group which consist of the above-mentioned acrylic ester or the methacrylic ester of with a carbon numbers of 12 or more higher alcohol. The polymer which has the functional group which was obtained as mentioned above, and which can be heat-hardened ; which heats only a spreading postpolymerization object for a polymer solution to a base material -- the cross linking agent which mixed two kinds of polymers which can heat-harden, and was applied to the base material, which carries out afterbaking and in which; heat curing is possible -- For example, therefore, the approach of adding various kinds of catalysts, for example, a Djibouti rutin RAURI rate, a pyridine, etc. if needed [ of adding and stiffening the poly isocyanate radical compound, the Pori epoxy compound a poly aziridiny radical compound, and the Pori amino-group compound /; ] is stiffened. Moreover, after the polymer which has the alkyl group which has a radical polymerization nature partial saturation radical as X in the 2nd structure manufactures the polymer which has the above mentioned functional group in which various kinds of heat curing is possible, by the approach described below, it makes a polymer react and is obtained.

(b) In the case of the copolymer of the monomer which has a hydroxyl group, carry out the condensation reaction of the monomer which has carboxyl groups, such as an acrylic acid and a methacrylic acid.

(b) In the case of the copolymer of the monomer which has a carboxyl group and a sulfone radical, carry out the condensation reaction of the monomer which has the above-mentioned hydroxyl group.

(c) In the case of the copolymer of the monomer which has an epoxy group, an isocyanate radical, or an aziridiny radical, carry out the addition reaction of the monomer which has the monomer which has the above-mentioned hydroxyl group, or a carboxyl group.

(d) In the case of the copolymer of the monomer which has a hydroxyl group or a carboxyl group, the addition reaction of the 1 to 1-mol addition product of the monomer which has the monomer or aziridiny radical which has an epoxy group, or a diisocyanate compound and a hydroxyl-group content acrylic ester monomer may be carried out.

In order to perform the above-mentioned reaction, it is desirable to add polymerization inhibitor, such as hydroquinone of a minute amount, and to perform dry air with delivery.

Furthermore, in this invention, a radical polymerization nature partial saturation monomer can be added to said copolymer as the 3rd component. It is what this thing raises crosslinking density in the case of an ionizing-radiation exposure, and raises thermal resistance. \*\*\*\*\*, Besides the above-mentioned monomer, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Polyethylene-glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, Hexanediol diacrylate, hexanedioldimethacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Trimethylol propane diacrylate, trimethylol propane dimethacrylate, Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol tetra-methacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol trimethacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, dipentaerythritol hexamethacrylate, Ethylene-glycol-diglycidyl-ether diacrylate, ethylene-glycol-diglycidyl-ether dimethacrylate, Polyethylene-glycol-diglycidyl-ether diacrylate, polyethylene-glycol-diglycidyl-ether dimethacrylate, Propylene glycol diglycidyl ether diacrylate, propylene glycol diglycidyl ether dimethacrylate, Polypropylene-glycol-diglycidyl-ether diacrylate, polypropylene-glycol-diglycidyl-ether dimethacrylate, The 0.1 - 100 weight section is desirable to the solid part 100 weight section of the copolymer mixture which could use sorbitol tetraglycidyl ether tetraacrylate, sorbitol tetraglycidyl ether tetra-methacrylate, etc., and was described above.

Although there are an approach of irradiating ionizing radiation as the hardening approach of the above-mentioned coating ingredient and an approach using a radical polymerization initiator, the approach according to ionizing radiation at the semantics of making hardening complete for a short time is desirable. As ionizing radiation, an electron ray, ultraviolet rays, a gamma ray, etc. can be used, and when it is an electron ray and a gamma ray, 1 - 20Mrad is desirable. When making it harden by UV irradiation, what generates a radical as a sensitizer by UV irradiation, such as benzoin ether, such as a benzoquinone, a benzoin, and benzoin methyl ether, halogenation acetophenones, and beer chills, can be used. As a radical polymerization initiator, it adds for solid 0.1 to 1% of the weight, and various peroxides [ , such as a benzoyl peroxide ], alpha, and alpha'-azobisisobutyronitril etc. is heated more than decomposition temperature. Moreover, in order to adjust coating fitness, a solvent can also be used if needed. Moreover, even if it uses the solvent used for the polymerization as it is, it does not interfere. In order to improve storage stability, polymerization inhibitor, such as hydroquinone and the hydroquinone monomethyl ether, can be used as a

stabilizer.

In order to manufacture a coating ingredient, a radical polymerization nature partial saturation monomer is added the above-mentioned copolymer or copolymer mixture, and if needed, additives, such as a sensitizer, are added suitably, and it is made to dissolve in homogeneity.

After it applies this coating ingredient so that it may be set to 0.1-4g/m<sup>3</sup> on polyester film, a polypropylene film, cellophane, a cellulose acetate film, etc. by solid [ the amount of ] with spreading methods, such as for example, the roll coating method, the gravure coating method, a screen coating method, and a fountain coating method, and it dries a solvent etc., it forms the hardening film which had thermal resistance and skid nature by the approach of irradiating ionizing radiation. This film is very useful as a base material sheet for hot printing sheets which prepared the ingredient which shifts to the opposite side of a hardening membrane layer with heating, and is imprinted to a transferred object.

On this base material sheet, the thermofusion nature wax layer which distributed the pigment and the color, or the layer which made the sublimability color contain in a binder is formed with a conventional method, and a thermal-ink-transfer-printing sheet is obtained.

Next, an example is given and this invention is explained.

Stearyl methacrylate which the example 1 following constituent was made to flow back for 6 hours, and obtained the polymer (A) 324 weight sections glycidyl methacrylate 15 \*\* toluene 700 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril Just before using it for the 0.7 \*\* (polymer A) 100 weight section, the amine-3 boron-fluoride complex 1 and the weight section are added. polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") -- the gravure solid version of 40micro of version \*\* -- solid -- after applying to homogeneity and drying a solvent so that it may be set to 1.5g per part/m<sup>2</sup>, it heated at 100 degrees C and they was stiffened.

Subsequently, it applied so that the wax ink in which carbon black is distributed by the opposite side of the hardening film might be heated at 120 degrees C and it might be set to 3g/m<sup>2</sup> by the reverse roll coat method, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. A wax side and the performance traverse which troubles, such as sticking, do not have and was stabilized when 75kg base form form was printed with superposition and a thermal printer (NEC make) were obtained.

When the polymer obtained with the following constituent for the example comparison of a comparison is tested similarly, a film welds to a thermal head and runs, and it is inside \*\*\*\*.

Glycidyl methacrylate 140 weight sections toluene 300 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril The 0.3 \*\* example 2 following constituent was made to flow back for 6 hours, and the polymer (B) was obtained. behenyl methacrylate 350 weight sections methyl methacrylate 100 \*\*2-aziridiny ethyl methacrylate 100 \*\* toluene 650 \*\* methyl ethyl ketone 650 \*\* benzoyl peroxide 1 \*\* -- the polymerization of the following constituent was carried out independently again, and the polymer (C) was obtained.

Methyl methacrylate 100 weight sections methacrylic acid 10 \*\* toluene 220 weight sections methyl ethyl ketone 220 \*\* benzoyl peroxide As a result of mixing the (Polymer C) 150 weight section to the (Polymer B) 100 weight section and testing like an example 1 just before 0.5\*\* use, performance traverse and printing nature were stable.

While one mol of 2.4 toluene diisocyanate was put in into the example 3 flask and one mol of 2-hydroxyethyl methacrylate was dropped into it, it was made to react at 50-60 degrees C, and the one mol addition product (2-HEMA-TD1) of one-mol pairs of 2 and 4-toluene diisocyanate and 2-hydroxyethyl acrylate was obtained. Subsequently, the polymerization of the following constituent was carried out and the polymer (D) was obtained.

- An addition product (2 HEMA-TD1) The 300 weight sections and stearylacrylate 160 \*\* and methyl methacrylate 300 \*\* and toluene 1500 \*\* and a methyl ethyl ketone 1500 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril The 1.5 \*\* polymer (D) was applied so that it might be set to 0.8/m<sup>2</sup> to polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") by solid [ the amount of ] by the reverse roll coat method, and it rolled round, spraying fog with the back humidifier which dried the solvent, and the coating ingredient was stiffened. Next, the rotogravure ink which contains a sublimability color (kaya set red B Nippon Kayaku make) in the opposite side of polyester film was printed so that it might be set to 2g of solid parts/, and m<sup>2</sup>, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained.

The performance traverse stabilized when the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet was covered over the form form of 75kg base where it is applied to poly butyl methacrylate, and superposition and the make thermal printer from the Matsushita \*\*, and the printing object of clear red were obtained.

The polymerization of the example 4 following constituent was carried out, and the polymer (E) was obtained.

Laurylacrylate 200 weight sections methacrylic acid 50 \*\* methyl methacrylate 100 \*\* toluene 350 \*\*

methyl ethyl ketone 350 weight sections benzoyl peroxide When it mixed to 1 to 1 and tested like the example 1 by the polymer (A) used in the example (1) just before 0.7 \*\* use, and the weight ratio, the thermal-ink-transfer-printing sheet whose performance traverse was stable was obtained.

The polymerization of the example 5 following constituent was carried out, and the polymer (F) was obtained.

Stearyl methacrylate 180 weight sections 2-hydroxyethyl methacrylate 13 \*\* methyl methacrylate 200 \*\* toluene A 400 \*\* methyl ethyl ketone 400 \*\* alpha and alpha'-azobisisobutyronitril As a result of mixing the (Polymer D) 100 weight section and the (Polymer F) 500 weight section which were used in the example 3 just before 0.8 \*\* use and testing like an example 3, the thermal-ink-transfer-printing sheet stabilized by imprint nature and performance traverse was obtained.

Even if it tested the poly isocyanate radical compound (coronate L Japan polyurethane company make) like 10 weight \*\*\*\*\* example 2 to the (Polymer F) 100 weight section obtained in the example 6 example 5, the thermal-ink-transfer-printing sheet excellent in printing nature and performance traverse was obtained.

The line intermediary copolymer (G) was obtained for the polymerization for about 6 hours by making the example 6 following constituent into the water bath temperature of 90 degrees - 100 degrees C.

stearylacrylate 324 weight sections glycidyl methacrylate 426 \*\* methyl methacrylate 600 \*\* alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 3.3 \*\* methyl ethyl ketone 2,000 \*\* toluene 2,000 \*\* -- diethylenetriamine was used as 35 weight \*\*\*\*\* coating ingredient as an epoxy curing agent to these. About 1g /of obtained coating ingredients is applied to one side of 6micro polyester film (Toray Industries" lumiler") two times m by gravure coating, after drying a solvent, it rolls round, and it was left for four days and made to harden at a room temperature. Subsequently, the ink in which the sublimation color (KST-B-314 Nippon Kayaku Co., Ltd.) was dissolved by using ethyl hydroxyethyl cellulose (Hercules) as a binder in the opposite side of a film was applied two times about 1.2 g/m, and the sensible-heat sublimation imprint sheet was obtained. When printed using this sheet to the synthetic paper which applied polyester resin with the thermal printer (Matsushita Electric make), the film ran smoothly and the skillful image was obtained. Moreover, head dregs also adhere and it is inside \*\*\*\*.

The line intermediary copolymer (H) was obtained for the polymerization for about 6 hours by making the example 7 following constituent into the water bath temperature of 90 degrees - 100 degrees C.

Glycidyl methacrylate 426 weight sections methyl methacrylate 600 \*\* alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 2.5 \*\* ethyl acetate Diethylenetriamine was used as 35 weight \*\*\*\*\* coating ingredient as an epoxy curing agent to two kinds of copolymers, a copolymer (G) and the above-mentioned copolymer (H), obtained in 3,000 \*\* examples 6. The obtained coating ingredient applied after [ \*\*\*\*\* ] ink to the film for coating like the publication of an example 6, and obtained the thermosensitive imprint sheet. When it prints using this sheet, while running smoothly and obtaining a skillful image, adhesion of head dregs is also inside \*\*\*\*.

The line intermediary copolymer (I) was obtained for the polymerization for about 6 hours by making the example 8 following constituent into the water bath temperature of 90 degrees - 100 degrees C.

Stearylacrylate 324 weight sections 2-hydroxy methacrylate 390 \*\* methyl methacrylate 600 \*\* alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 3.3 \*\* methyl ethyl ketone 2,000 \*\* toluene 2,000 \*\* -- 4.6 weight sections (1.0 time mol of hydroxyl group) addition of the tolylene diisocyanate adduct object (Japanese polyurethane "Coronate L") was carried out by solid content as an organic isocyanate compound, and it considered as the coating ingredient at these. About 1g /of obtained coating ingredients is applied to one side of 6micro polyester film (Toray Industries" lumiler") two times m by gravure coating, after drying a solvent, it rolls round, and it riped for 48 hours and was made to harden by \*\* which accepts 40 degrees C. Subsequently, about 3g /of ink of the hot melt type which made the wax-like binder distribute carbon black was applied two times m by gravure coating, and the sensible-heat melting imprint sheet was obtained. When it printed to paper of fine quality with the thermal printer of a Japanese electrical machinery company using the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet, it was printed by sufficient concentration, without the thermal head's having run smoothly and adhering [ dregs / head ].

The line intermediary copolymer (J) was obtained for the polymerization for about 6 hours by making the example 9 following constituent into the hot bath temperature of 90 degrees - 100 degrees C.

2-hydroxy methacrylate 390 weight sections methyl methacrylate 600 \*\* alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 2.5 \*\* ethyl acetate As opposed to two kinds of copolymers, a copolymer (I) and the above-mentioned copolymer (J), obtained in 3000 \*\* examples 8 4.6 weight sections (1.0 time mol of hydroxyl group) addition of the tolylene diisocyanate adduct object (product made from Japanese polyurethane "Coronate L") was carried out by solid content as an organic isocyanate compound, and it



considered as the coating ingredient. The obtained coating ingredient applied after [ \*\*\*\*\* ] ink to the film for coating like the publication of an example 8, and obtained the thermal-ink-transfer-printing sheet. When it prints using this sheet, while running smoothly and obtaining a skillful image, adhesion of head dregs is also inside \*\*\*\*.

The example 10 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Methyl methacrylate 320 weight sections stearyl methacrylate 267 weight sections glycidyl methacrylate 284 weight sections toluene A 1290 \*\* methyl ethyl ketone 1290 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril The acrylic-acid 158 weight section pyridine 10 weight section is added, and it was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, after 2.5 \*\* Ranking second, adding the hydroquinone of the 0.2 weight section and stopping a reaction, sending in dry air.

the obtained coating ingredient -- polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") -- the gravure solid version of 40micro of version \*\* -- solid -- it applies to homogeneity and a solvent is dried so that it may be set to 1.5g per part/m<sup>2</sup>, 5Mrad exposure was carried out and the electron ray accelerated by 175kV under the nitrogen gas ambient atmosphere was stiffened.

Subsequently, it applied so that the wax ink in which carbon black is distributed by the opposite side of the hardening film might be heated at 120 degrees C and it might be set to 3g/m<sup>2</sup> by the reverse roll coat method, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. A wax side and the performance traverse which troubles, such as staking, do not have and was stabilized when 75kg base form form was printed with superposition and a thermal printer (NEC make) were obtained. When what applied wax ink to polyester film 6micro (Toray Industries, "lumiler") similarly for the comparison is applied to a printer, a film cannot weld to a thermal head, and it cannot run, and is \*\*\*\*\*.

The example 11 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Methyl methacrylate 284 weight sections stearylacrylate 162 weight sections 2-hydroxyethyl methacrylate 130 \*\* ethyl acetate 1100 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 2 \*\* -- subsequently -- PARAME of the 0.1 weight sections -- an ibis -- the one mol addition product of one-mol pairs of the 2-hydroxyethyl acrylate of the back 100 weight section which CIF enol was added [ section ] and stopped the reaction, and 2 and 4-toluene diisocyanate -- adding -- further -- a Djibouti rutin JIRAURI rate -- 5 weight sections -- in addition Dry air was made to react at 80 degrees C with delivery for 5 hours.

After cooling reaction mixture to a room temperature, added the ultraviolet-rays sensitization material (IRUGA cure 184 tiba guy key company make) of 15 weight sections, and it was made to dissolve in homogeneity, and the coating ingredient in which ultraviolet curing is possible was obtained. This coating ingredient was stiffened through the bottom of 10cm of the ultraviolet ray lamp which has the output of 80 kW/cm instead of an electron ray like an example 10 by travel-speed 10 m/min, subsequently wax ink was applied similarly, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. When the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet was covered over the thermal printer like the example 10, it ran smoothly.

The example 12 following constituent was made to flow back for 6 hours, and carried out copolymerization.

Methyl methacrylate 100 weight sections methacrylic acid 22 weight sections behenyl methacrylate Ten weight sections alpha, alpha'-azobisisobutyronitril One weight section toluene 200 weight sections methyl ethyl ketone It was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, after adding the hydroquinone of the 0.05 weight section by 200 weight \*\*\*\*\* and stopping a reaction, adding the glycidyl methacrylate of 28 weight sections, and the pyridine of 1 weight section, and sending in dry air.

After having applied the obtained coating ingredient so that it might be set to 2g/m<sup>2</sup> to polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") by solid [ the amount of ] by the reverse roll coat method, and drying a solvent, the electron ray was irradiated like the example 1 and the coating ingredient was stiffened. Next, the rotogravure ink which contains a sublimability color (kaya set red B Nippon Kayaku make) in the opposite side of polyester film was printed so that it might become solid part 2 g/m<sup>2</sup>, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained.

The performance traverse stabilized when the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet was covered over the form form of 75kg base where it is applied to poly butyl methacrylate, and superposition and the make thermal printer from the Matsushita \*\*, and the printing object of clear red were obtained.

The coating ingredient obtained like example 13 example 10 was applied to homogeneity so that it might be set to 1.5g/m<sup>2</sup> to polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") by solid [ the amount of ], the solvent was dried, and it rolled round, and changed into the condition.

Subsequently, with rolling up, 5Mrad exposure of the gamma ray was carried out, and the coating ingredient was stiffened.

Wax ink was applied to the opposite field of this film like the example 1, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. The performance-traverse ability stabilized in the \*\*\*\*\* result emergency in the printing test like the example 1 was obtained.

The example 14 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Methyl methacrylate 320 weight sections stearyl methacrylate 267 \*\* glycidyl methacrylate 284 \*\* toluene 1290 \*\* methyl ethyl ketone 1290 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril The acrylic-acid 158 weight section pyridine 10 weight section is added, and it was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, after 2.5 \*\* Ranking second, adding the hydroquinone of the 0.2 weight section and stopping a reaction, sending in dry air.

The trimethylolpropane triacrylate of 50 weight sections was added to this reaction mixture, and it was made to dissolve in homogeneity.

Spreading postcure of the obtained coating ingredient was carried out to polyester film by the publication and the same approach at the example 10, ink was applied to the opposite side of the hardening film, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. The performance traverse which this thing does not have troubles, such as staking, and was stabilized was obtained.

The example 15 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Butyl methacrylate 284 weight sections stearylacrylate 162 weight sections 2-hydroxyethyl methacrylate 130 \*\* ethyl acetate 1100 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 2 \*\* -- subsequently -- PARAME of the 0.1 weight sections -- an ibis -- the one mol addition product of one-mol pairs of the 2-hydroxyethyl acrylate of the back 100 weight section which CIF enol was added [ section ] and stopped the reaction, and 2 and 4-toluene diisocyanate -- adding -- further -- a Djibouti rutin JIRAURI rate -- 5 weight sections -- in addition Dry air was made to react at 80 degrees C with delivery for 5 hours. Added the dipentaerythritol hexaacrylate of the 100 weight sections, and the ultraviolet-rays sensitizer (the IRUGA cure 184, the Ciba-Geigy ultraviolet-rays sensitizer) of 30 weight sections to reaction mixture, it was made to dissolve in homogeneity, and the coating ingredient in which ultraviolet curing is possible was obtained. This coating ingredient was stiffened through the bottom of 10cm of the ultraviolet ray lamp which has the output of 80 kW/cm instead of an electron ray like an example 14 by travel-speed 10 m/min, subsequently wax ink was applied similarly, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. When the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet was covered over the thermal printer like the example 1, it ran smoothly.

The example 16 following constituent was made to flow back for 6 hours, and carried out copolymerization.

Methyl methacrylate A 100 weight sections methacrylic acid 22 weight sections behenyl methacrylate Ten weight sections alpha, alpha'-azobisisobutyronitril One weight section toluene A 200 weight sections methyl ethyl ketone It was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, after adding the hydroquinone of the 0.05 weight section by 200 weight \*\*\*\*\* and stopping a reaction, adding the glycidyl methacrylate of 28 weight sections, and the pyridine of 1 weight section, and sending in dry air. After cooling reaction mixture to a room temperature, trimethylolpropanetrimethacrylate was dissolved in 50 weight sections, in addition homogeneity, and the coating ingredient was obtained.

Spreading postcure of the obtained coating ingredient was carried out to polyester film by the publication and the same approach at the example 12, ink was applied to the opposite side of the hardening film, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. Troubles, such as staking, do not have this thing and it has the stable performance traverse.

The coating ingredient obtained like example 17 example 14 was applied to homogeneity so that it might be set to 1.5g/m2 to polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") by solid [ the amount of ], the solvent was dried, and it rolled round, and changed into the condition.

Subsequently, with rolling up, 5Mrad exposure of the gamma ray was carried out, and the coating ingredient was stiffened.

Wax ink was applied to the opposite field of this film like the example 1, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. A \*\*\*\*\* result and the performance-traverse ability stabilized very much were obtained in the printing test like the example 1.

The example 18 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Methyl methacrylate 320 weight sections stearyl methacrylate 267 weight sections glycidyl methacrylate 284 weight sections toluene A 1290 weight sections methyl ethyl ketone 1290 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril After having 2.5 \*\* Ranked second, adding the hydroquinone of the 0.2 weight section and stopping a reaction, having added the acrylic-acid 158 weight section pyridine 10 weight section, and sending in dry air, it was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, and the copolymer (K) was obtained.

Back methyl methacrylate to which the polymerization of the following constituent was carried out similarly independently 100 weight sections glycidyl methacrylate 70 weight sections ethyl acetate The 600 weight sections alpha, alpha'-azobisisobutyronitril Add the acrylic acid of the hydroquinone of the 1 weight section 0.05 weight section, and 35 weight sections, and the pyridine of the 2.5 weight sections, they were made to react, and the copolymer (L) was obtained.

Homogeneity was made to dissolve or distribute a copolymer (K) and a copolymer (L), and the coating ingredient was obtained. the rate of a copolymer (K) and a copolymer (L) -- 40 weight sections: -- 60 weight sections -- \*\*\*\*\*.

Spreading postcure of the obtained coating ingredient was carried out to polyester film by the publication and the same approach at the example 10, ink was applied to the opposite side of the hardening film, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. Troubles, such as staking, do not have this thing and it has the stable performance traverse.

The example 19 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Butyl methacrylate 284 weight sections stearylacrylate 162 weight sections 2-hydroxyethyl methacrylate 65 \*\* ethyl acetate 1100 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 2 \*\* Rank second. The one mol addition product of one-mol pairs of 2-hydroxyethyl acrylate and 2 and 4-toluene diisocyanate is added to the back 100 weight section which CIF enol was added [ section ] and stopped the reaction. PARAME of the 0.1 weight section -- an ibis -- further 5 weight sections, in addition dry air with delivery for a Djibouti rutin JIRAURI rate It was made to react at 80 degrees C for 5 hours, and the copolymer (M) was obtained. The back methyl methacrylate to which copolymerization of the following constituent was carried out similarly independently 200 weight sections butyl methacrylate 142 weight sections 2-hydroxyethyl methacrylate 65 \*\* ethyl acetate 1200 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril PARAME of the 2 \*\*0.1 weight section -- an ibis, after adding CIF enol and stopping a reaction Added the one mol addition product of one-mol pairs of the 2-hydroxyethyl acrylate of the 100 weight sections, and 2 and 4-toluene diisocyanate, 5 weight sections, in addition dry air were made for a Djibouti rutin JIRAURI rate to react at 80 degrees C with delivery further for 5 hours, and the copolymer (N) was obtained. Subsequently, the (Copolymer M) 100 weight section, the (Copolymer N) 50 weight section, and the ultraviolet-rays sensitizer (IRUGA cure 184, Ciba-Geigy make) 2.5 weight section were dissolved in homogeneity, and the coating ingredient in which ultraviolet curing is possible was obtained. This coating ingredient was stiffened through the bottom of 10cm of the ultraviolet ray lamp which has the output of 80 kW/cm instead of an electron ray like an example 10 by travel-speed 10 m/min, subsequently wax ink was applied similarly, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. When the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet was covered over the thermal printer like the example 1, it ran smoothly.

The example 20 following constituent was made to flow back for 6 hours, and carried out copolymerization.

Methyl methacrylate A 100 weight sections methacrylic acid 22 weight sections behenyl methacrylate Ten weight sections alpha, alpha'-azobisisobutyronitril One weight section toluene A 200 weight sections methyl ethyl ketone After adding the hydroquinone of the 0.05 weight section by 200 weight \*\*\*\*\* and stopping a reaction, having added the glycidyl methacrylate of 28 weight sections, and the pyridine of 1 weight section, and sending in dry air, it was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, and the copolymer (O) was obtained. Homogeneity was made to dissolve or distribute the above-mentioned (copolymer O) 100 weight section and the (Copolymer L) 20 weight section given in an example 18, and the coating ingredient was obtained.

After having applied the obtained coating ingredient so that it might be set to 2g/m2 to polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") by solid [ the amount of ] by the reverse roll coat method, and drying a solvent, the electron ray was irradiated like the example 1 and the coating ingredient was stiffened. next, the rotogravure ink (kaya set red B Nippon Kayaku make) which contains a sublimability color in the opposite side of polyester film -- solid -- it printed so that it might be set to 2g per part/m2, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained.

The printing object of the performance traverse stabilized when the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet was covered over the form of 75kg base where it is applied to poly butyl methacrylate, and superposition and a thermal printer (Matsushita Electric make), and clear red was obtained.

The coating ingredient obtained like example 21 example 18 was applied to homogeneity so that it might be set to 1.5g/m<sup>2</sup> to polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") by solid [ the amount of ], the solvent was dried, and it rolled round, and changed into the condition.

Subsequently, with rolling up, 5Mrad exposure of the gamma ray was carried out, and the coating ingredient was stiffened.

Wax ink was applied to the opposite field of this film like the example 10, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. The performance-traverse ability stabilized in the \*\*\*\*\* result emergency in the printing test like the example 10 was obtained.

The example 22 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Methyl methacrylate 320 weight sections stearyl methacrylate 267 weight sections glycidyl methacrylate 284 weight sections toluene A 1290 \*\* methyl ethyl ketone 1290 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril After having 2.5 \*\* Ranked second, adding the hydroquinone of the 0.2 weight section and stopping a reaction, having added the acrylic-acid 158 weight section pyridine 10 weight section, and sending in dry air, it was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, and the copolymer (P) was obtained.

Methyl methacrylate after carrying out the polymerization of the following constituent similarly independently 100 weight sections glycidyl methacrylate 70 weight sections ethyl acetate The 600 weight sections alpha, alpha'-azobisisobutyronitril Add the acrylic acid of the hydroquinone of the 1 weight section 0.05 weight section, and 35 weight sections, and the pyridine of the 2.5 weight sections, they were made to react, and the copolymer (Q) was obtained.

Made the following combination a copolymer (P), a copolymer (Q), and trimethylolpropane triacrylate, it was made to dissolve in homogeneity, and the coating ingredient was obtained.

Copolymer (P) 40 weight sections copolymer (Q) 60 \*\* trimethylolpropane triacrylate Spreading postcure of the coating ingredient 1 \*\* Obtained was carried out to polyester film by the publication and the same approach at the example 10, ink was applied to the opposite side of the hardening film, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. Troubles, such as staking, do not have this thing and it has good performance traverse.

The example 23 following constituent is made to flow back for 6 hours, and it is \*\*\*\*\* about copolymerization.

Butyl methacrylate 284 weight sections stearylacrylate 162 weight sections 2-hydroxyethyl methacrylate 65 \*\* ethyl acetate 1100 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril 2 \*\* -- subsequently -- PARAME of the 0.1 weight sections -- an ibis -- the one mol addition product of one-mol pairs of the 2-hydroxyethyl acrylate of the back 100 weight section which CIF enol was added [ section ] and stopped the reaction, and 2 and 4-toluene diisocyanate -- adding -- further -- a Djibouti rutin JIRAURI rate -- 5 weight sections -- in addition Dry air was made to react at 80 degrees C with delivery for 5 hours, and the copolymer (R) was obtained.

The back methyl methacrylate to which copolymerization of the following constituent was carried out similarly independently 200 weight sections butyl methacrylate 142 \*\* 2-hydroxyethyl methacrylate 65 \*\* ethyl acetate 1200 \*\*alpha and alpha'-azobisisobutyronitril PARAME of the 2 \*\*0.1 weight section -- an ibis, after adding CIF enol and stopping a reaction Added the one mol addition product of one-mol pairs of the 2-hydroxyethyl acrylate of the 100 weight sections, and 2 and 4-toluene diisocyanate, 5 weight sections, in addition dry air were made for a Djibouti rutin JIRAURI rate to react at 80 degrees C with delivery further for 5 hours, and the copolymer (S) was obtained. Subsequently, the following constituent was dissolved in homogeneity and the coating ingredient in which ultraviolet curing is possible was obtained.

Copolymer (R) 100 weight sections copolymer (S) 50 weight sections dipentaerythritol hexaacrylate Ten weight sections ultraviolet-rays sensitizer (the IRUGA cure 184, Ciba-Geigy make) The 2.5 weight \*\*\*\* coating ingredient was stiffened through the bottom of 10cm of the ultraviolet ray lamp which has the output of 80 kW/cm instead of an electron ray like an example 10 by travel-speed 10 m/min, subsequently wax ink was applied similarly, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. When the obtained thermal-ink-transfer-printing sheet was covered over the thermal printer like the example 10, it ran smoothly.

The example 24 following constituent was made to flow back for 6 hours, and carried out copolymerization.

Methyl methacrylate A 100 weight sections methacrylic acid 22 weight sections behenyl methacrylate Ten weight sections alpha, alpha'-azobisisobutyronitril One weight section toluene A 200 weight sections methyl

ethyl ketone After adding the hydroquinone of the 0.05 weight section by 200 weight \*\*\*\*\* and stopping a reaction, having added the glycidyl methacrylate of 28 weight sections, and the pyridine of 1 weight section, and sending in dry air, it was made to react at 90 degrees - 100 degrees C for 8 hours, and the copolymer (T) was obtained. Homogeneity was made to dissolve or distribute the following constituent, and the coating ingredient was obtained.

Copolymer (T) 100 weight sections copolymer (Q) 20 weight sections pentaerythritol tetraacrylate 20 weight \*\*\*\*\* coating ingredient was applied to polyester film by the approach same in the example 20 as a publication, ink was applied to the opposite side after spreading and hardening, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. This thing has the stable performance traverse and the printing object of clear red was obtained.

The coating ingredient obtained like example 25 example 22 was applied to homogeneity so that it might be set to 1.5g/m2 to polyester film 6micro (Toray Industries" lumiler") by solid [ the amount of ], the solvent was dried, and it rolled round, and changed into the condition.

Subsequently, with rolling up, 5Mrad exposure of the gamma ray was carried out, and the coating ingredient was stiffened.

Wax ink was applied to the opposite field of this film like the example 10, and the thermal-ink-transfer-printing sheet was obtained. A \*\*\*\*\* result and the performance-traverse ability stabilized very much were obtained in the printing test like the example 10.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-33006

(24)(44)公告日 平成6年(1994)5月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/40				
// C 0 8 F 220/18	MMC	7242-4 J		
220/28	MML	7242-4 J		
220/32	MMP	7242-4 J		

発明の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願昭59-52842	(71)出願人	999999999 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号
(22)出願日	昭和59年(1984)3月20日	(72)発明者	中元 光治 東京都杉並区西荻北4-16-12
(65)公開番号	特開昭60-197710	(72)発明者	能代 篤三 千葉県千葉市高浜4-5-3-504
(43)公開日	昭和60年(1985)10月7日	(72)発明者	田村 茂 東京都三鷹市下連雀6-3-17
		(74)代理人	弁理士 大野 克躬 (外2名)
		審査官	谷口 浩行
		(56)参考文献	特開 昭57-74195 (JP, A) 特開 昭58-187396 (JP, A) 特開 昭49-44076 (JP, A) 特開 昭53-123490 (JP, A) 米国特許2607711 (US, A)

(54)【発明の名称】 感熱転写シート

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチックフィルムの片面に、炭素数が12以上的高级アルコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルと、熱硬化性官能基を有するアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体よりなる単量体を含む共重合体を、熱又はラジカル重合で硬化した層を形成し、該プラスチックフィルムの反対面に感熱転写性インキ層が形成されていることを特徴とする感熱転写シート。

【発明の詳細な説明】

本発明は、熱もしくはラジカルによつて耐熱性及びすべり性の優れた硬化膜を形成する新規な塗工材料によりプラスチックフィルムの片面に耐熱性及びすべり性の良い硬化膜を形成し、該プラスチックフィルムの反対面に加熱により移行して被転写体に転写する材料層を設けた熱

2

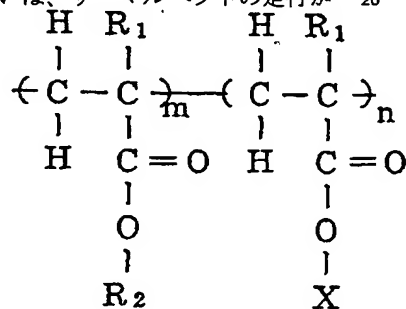
転写シートに関するものである。

サーマルヘッドにより画像情報に応じて画像を得るために近年、基体シート上に顔料や染料が分散されている熱溶融性ワックス層を設けた感熱溶融転写型の転写シートあるいは、昇華性染料をバインダー中に含有させた層を有する感熱昇華転写シートが用いられている。この様な感熱転写シートの基体シートとしてはコンデンサーペーパー、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファンおよびセルロースアセテートフィルムなどがあり厚みとしては、5～12μmの物が使用されている。これら基体シートのうち厚みの均一性、面の平滑性およびプリンター内での操作の容易さなどの理由でポリエステルフィルムが好んで用いられている。ところでこのポリエステルフィルムに前記の感熱溶融転写層あるいは感熱昇華転写層を設けてフィルムの裏面からサ

10

一マルヘッドで加熱印字を行った場合、充分な印字濃度を得るために必要なエネルギーで印字しようとするとき、基材シート自身がサーマルヘッドと融着してしまう、いわゆるステイツキングが発生し転写フィルムが走行不能となったり著しい場合にはその部分からフィルムが破断してしまう。

これらの問題点を解決する為、基材シートの裏面に耐熱保護層を設ける試みがいくつか提案されているがその例をいくつか例示するとベースの裏面に金属層や耐摩耗層として酸化ケイ素層を設ける方法（特開昭54-143152、特開昭57-74195）シリコンやエポキシなどの耐熱性樹脂層を設ける方法（特開昭55-7467）、常温で固体又は半固体の界面活性剤などを添加した樹脂層を設ける方法（特開昭57-129789）あるいは滑性無機顔料を耐熱性樹脂中に含有させた層を設ける方法（特開昭56-155794）などである。しかしながら、これらの提案は蒸着などの高価な工程を必要としたり、熱硬化に必要な熱エネルギーが多であったり、充分な耐熱性を得るためには長時間のエージングを必要としたりあるいは、サーマルヘッドの走行が



ただし、 $\text{R}_1$ はHもしくはCH<sub>3</sub>、 $\text{R}_2$ は炭素数12以上の長鎖アルキル基、 $\text{X}$ は水酸基含有アルキル基、カルボキシ基含有アルキル基、エポキシ基含有アルキル基、アジリジニル基含有アルキル基、アミノ基含有アルキル基、イソシアネート含有アルキル基、ラジカル重合性不飽和基含有アルキル基、又はスルホン基含有アルキル基。  
 $n \geq 0, m \geq 0$

本発明による塗工材料は、炭素数12以上的高级アルコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルと、熱硬化性官能基とをそれぞれ構造単位として有する重合体であるが、これらの構造単位は、両者を含むコポリマー、各々の構造単位を有するホモポリマーどうしのブレンド又は両者の構造単位を含むコポリマーとこれらの構造単位を含まないポリマーとのブレンドのいずれであつてもよく、更に、前記いずれかのポリマーに更にラジカル重合性不飽和単量体を添加することができる。第1の構造単位である炭素数12以上的高级アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしては、例えばラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデ

なめらかに行われるためのすべり性が不充分であつた。また、界面活性剤などの滑剤を添加することはサーマルヘッドへの汚物の付着を促進するなどの欠点を有するものであつた。

従つて本発明の目的は上記した従来の技術の欠点を解消することにある、すなわち印字の際のサーマルヘッドの熱エネルギーに対して、安定でありかつ走行をなめらかにするために必要なすべり性を有する樹脂膜を形成する塗工材料を得ることにある。

本発明者らは、炭素数が12以上的高级アルコールのアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルを含む共重合体であつて、共重合体を熱もしくはラジカル重合で硬化した際に極めて優れた熱安定性とすべり性を有する膜が生成することを見出し、本発明に到達した。

本発明は、下記一般式(I)に示した構造を分子中に有するビニル系重合体を含有し、熱もしくはラジカルにて硬化可能な塗工材料からなる層をプラスチックフィルムの片面に設け、該プラスチックフィルムの反対面に感熱転写性インキ層を形成した感熱転写シートに関する。

(I)

シルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、ペヘニルアルコールなどのアルコールとアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル類があげられる。また、本発明では、上記のアルコール類とイタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸のエステル類でも使用することができる。すべり性の効果の面からは、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ペヘニルアクリレート、ペヘニルメタクリレート等が特に好ましい。

第2の構造単位である熱硬化性官能基を導入するためには以下の如き単量体を共重合させる。

(1) 水酸基を有する単量体：N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ、3-フエノキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ、3-フエノ



キシプロピルアクリレート、等。

(2)カルボキシル基を有する単量体：アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等。

(3)エポキシ基を有する単量体：グリシジルメタクリレート等。

(4)アジリジニル基を有する単量体：2-アジリジニルエチルメタクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等。

(5)アミノ基を有する単量体：アクリルアミド、メタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等。

(6)スルホン基を有する単量体：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸。

(7)イソシアネート基を有する単量体：2, 4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの1モル対1モル付加物などのジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性単量体の付加物。

更に、共重合体のガラス転移点を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために他の共重合可能な以下のような単量体を用いて共重合させることができる。例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソアミルアクリレート、イソアミルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、などが使用されるが通常良好な耐熱性を得るために高ガラス転移点重合体となるメチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどが好ましい。

上記した炭素数12以上の高級アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルよりなる単量体、熱硬化性官能基を導入するための単量体および必要に応じて他の共重合可能な単量体を通常の溶液重合、エマルジョン重合、パール重合などの方法にて重合する。

上記のようにして得られた熱硬化可能な官能基を有する重合体は、重合体溶液を基材に塗布後重合体だけを加熱する；熱硬化可能な2種類の重合体を混合して基材に塗布した後加熱する；熱硬化可能な架橋剤、例えばポリイソシアネート基化合物、ポリエポキシ化合物、ポリアジリジニル基化合物、ポリアミノ基化合物を加えて硬化させる；必要に応じて各種の触媒、例えばジブチルチンラウレート、ピリジンなどを添加する等の方法によつて硬化させる。

また、第2の構造体中のXとしてラジカル重合性不飽和基を有するアルキル基を有する重合体は、前記した各種の熱硬化可能な官能基を有する重合体を製造した後に以

下に述べる方法で重合体を反応させて得られる。

(i)水酸基を有する単量体の共重合体の場合にはアクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基を有する単量体などを縮合反応させる。

(ii)カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の共重合体の場合には前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

(iii)エポキシ基、イソシアネート基あるいはアジリジニル基を有する単量体の共重合体の場合には前述の水酸基を有する単量体もしくはカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

(iv)水酸基あるいはカルボキシル基を有する単量体の共重合体の場合にはエポキシ基を有する単量体あるいはアジリジニル基を有する単量体あるいはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の1対1モルの付加物を付加反応させても良い。

上記反応を行うには、微量のヒドロキノンなどの重合禁止剤を加え乾燥空気を送りながら行うことが好ましい。

更に、本発明においては、前記共重合体に第3の成分としてラジカル重合性不飽和単量体を加えることができる。このものは、電離放射線照射の際、架橋密度を向上させ耐熱性を向上させるものであつて、前述の単量体の他にエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルテトラアクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルテトラメタクリレート、などを用いることができ前記した共重合体混合物の固型分100重量部に対して、0.1~100重量部が好ましい。



上記塗工材料の硬化方法としては電離放射線を照射する方法、ラジカル重合開始剤を用いる方法があるが短時間に硬化を完了させるという意味で電離放射線による方法が好ましい。電離放射線としては、電子線、紫外線、 $\gamma$ 線などが使用でき、電子線、 $\gamma$ 線の場合1~20Mradが好ましい。紫外線照射で硬化させる場合には、増感剤としてベンゾキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、などのベンゾインエーテル類、ハロゲン化アセトフェノン類、ピアチル類などの紫外線照射によりラジカルを発生するものも用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、などの各種過酸化

物、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルなどを固型分の0.1~1重量%添加し分解温度以上に加熱する。また、塗工適性を調節するために必要に応じて溶剤を用いることもできる。また重合に用いた溶剤をそのまま使用してもさしつかえない。貯蔵安定性を良くするために安定剤として、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤を用いることができる。塗工材料を製造するには、前述の共重合体もしくは共重合体混合物、及び必要に応じてラジカル重合性不飽和単量体を加えて増感剤などの添加剤を適宜加え均一に溶解させる。

該塗工材料は例えばロールコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーンコーティング法、フアウンテンコーティング法などの塗布方式によりポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースアセテートフィルムなどに固型分が0.1~4g/ $\text{m}^2$ になるように塗布し、溶剤などを乾燥させた後、電離放射線を照射する等の方法により耐熱性及び、すべり性を兼備した硬化膜を形成する。該フィルムは、硬化膜層の反対面に加熱により移行して被転写体に転写する材料を設けた熱転写シート用の基材シートとして極めて有用である。

該基材シート上には顔料や染料を分散した熱溶融性ワックス層、あるいは昇華性染料をバインダー中に含有させた層を常法により形成して感熱転写シートを得る。

次に実施例を挙げて本発明を説明する。

#### 実施例1

下記組成物を6時間還流させて重合体(A)を得た

ステアリルメタクリレート	324重量部
グリシジルメタクリレート	15 "
トルエン	700 "
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	0.7 "

重合体(A)100重量部に使用直前にアミン-三フツ化ホウ素錯体1、重量部を加えて、ポリエステルフィルム6 $\mu$ (東レ“ルミラー”)に版深40 $\mu$ のグラビアベタ版で固型分1.5g/ $\text{m}^2$ になるように均一に塗布し溶剤を乾燥させた後、100℃に加熱して硬化させた。

次いで硬化膜の反対面にカーボンブラックが分散されて

いるワックスインキを120℃に加熱してリバースロールコート法により3g/ $\text{m}^2$ になるように塗布して、感熱転写シートを得た。ワックス面と、75Kgベースフォーム用紙を重ね合わせ、サーマルプリンター(日本電気製)で印字したところステイツキングなどのトラブルは全くなく安定した走行性が得られた。

#### 比較例

比較のために下記組成物で得られた重合体を同様にテストしたところフィルムがサーマルヘッドに融着して走行しなかった。

メタクリル酸グリシジル	140重量部
トルエン	300 "
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	0.3 "

#### 実施例2

下記組成物を6時間還流させて重合体(B)を得た。

ベヘニルメタクリレート	350重量部
メチルメタクリレート	100 "
2-アジリジニルエチルメタクリレート	100 "
トルエン	650 "
メチルエチルケトン	650 "
過酸化ベンゾイル	1 "

また別に下記組成物を重合して重合体(C)を得た。

メチルメタクリレート	100重量部
メタクリル酸	10 "
トルエン	220重量部
メチルエチルケトン	220 "
過酸化ベンゾイル	0.5 "

使用直前に重合体(B)100重量部に対し重合体(C)150重量部を混合して実施例1と同様にテストした結果、走行性、印字性共に安定していた。

#### 実施例3

フラスコ中に2.4トルエンジイソシアネートを1モル入れ、その中に2-ヒドロキシエチルメタクリレートを1モル滴下しながら50~60℃で反応させて2.4-トルエンジイソシアネートと2ヒドロキシエチルアクリレートの1モル対1モル付加物(2-HEMA-TDI)を得た。次いで下記組成物を重合させて重合体(D)を得た。

・付加物(2HEMA-TDI)	300重量部
・ステアリルアクリレート	160 "
・メチルメタクリレート	300 "
・トルエン	1500 "
・メチルエチルケトン	1500 "
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	1.5 "

重合体(D)を、リバースロールコート法にて、ポリエステルフィルム6 $\mu$ (東レ“ルミラー”)に固型分が0.8g/ $\text{m}^2$ になるように塗布し、溶剤を乾燥させた後加湿機にて霧を吹きつけながら巻き取り塗工材料を硬化させ

た。次にポリエステルフィルムの反対面に昇華性染料（カヤセツトレッドB 日本化薬製）を含有するグラビアインキを固型分2 g/㎡になるように印刷し感熱転写シートを得た。

得られた感熱転写シートをポリブチルメタクリレートが塗布されている、75kgベースのフオーム用紙と重ね合わせ、松下電産製サーマルプリンターにかけたところ安定した走行性と、鮮明な赤色の印字物が得られた。

#### 実施例4

下記組成物を重合して重合体(E)を得た。

ラウリルアクリレート	200重量部
メタクリル酸	50 "
メチルメタクリレート	100 "
トルエン	350 "
メチルエチルケトン	350重量部
過酸化ベンゾイル	0.7 "

使用直前に実施例(1)で用いた重合体(A)と重量比で1対1に混合して実施例1と同様にテストしたところ走行性の安定した感熱転写シートが得られた。

#### 実施例5

下記組成物を重合して重合体(F)を得た。

ステアリルメタクリレート	180重量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	13 "
メチルメタクリレート	200 "
トルエン	400 "
メチルエチルケトン	400 "
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	0.8 "

使用直前に実施例3で用いた重合体(D)100重量部と重合体(F)500重量部を混合して実施例3と同様にテストした結果、転写性、走行性共に安定した感熱転写シートが得られた。

#### 実施例6

実施例5で得られた重合体(F)100重量部に対しポリイソシアネート基化合物（コロネートL 日本ポリウレタン社製）を10重量部加え実施例2と同様にテストしても、印字性、走行性に優れた感熱転写シートが得られた。

#### 実施例6

下記組成物を湯浴温度90°～100℃として約6時間重合を行って共重合体(G)を得た。

ステアリルアクリレート	324重量部
グリシジルメタクリレート	426 "
メチルメタクリレート	600 "
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	3.3 "
メチルエチルケトン	2,000 "
トルエン	2,000 "

これらに対し、エポキシ硬化剤としてジエチレントリア

ミンを35重量部加え塗工材料とした。得られた塗工材料を6μのポリエステルフィルム（東レ“ルミラー”）の片側にグラビアコーティングにより約1 g/㎡塗布し、溶剤を乾燥させたのち巻き取り、室温で4日間放置し硬化させた。次いでフィルムの反対面にエチルヒドロキシエチルセルロース（ハーキュレス社）をバインダーとして昇華染料（KST-B-314 日本化薬社）を溶解させたインキを約1.2 g/㎡塗布し、感熱昇華転写シートを得た。

10 該シートを用いて、サーマルプリンター（松下電器製）によりポリエステル樹脂を塗布した合成紙に印字したところフィルムはスムーズに走行し、鮮やかな画像が得られた。またヘッドカスも付着しなかつた。

#### 実施例7

下記組成物を湯浴温度90°～100℃として約6時間重合を行って共重合体(H)を得た。

グリシジルメタクリレート	426重量部
メチルメタクリレート	600 "
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	2.5 "

酢酸エチル 3,000 "

実施例6において得られた共重合体(G)と上記共重合体(H)の2種類の共重合体に対し、エポキシ硬化剤としてジエチレントリアミンを35重量部加え塗工材料とした。得られた塗工材料は実施例6の記載と同様にしてフィルムにコーティングを行った後インキを塗布し、感熱性転写シートを得た。該シートを用いて印字したところスムーズに走行し、鮮やかな画像が得られると共にヘッドカスの付着もなかつた。

#### 実施例8

下記組成物を湯浴温度90°～100℃として約6時間重合を行って共重合体(I)を得た。

ステアリルアクリレート	324重量部
2-ヒドロキシメタクリレート	390 "
メチルメタクリレート	600 "
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	3.3 "

メチルエチルケトン 2,000 "

40 トルエン 2,000 "

これらに有機イソシアネート化合物としてトリレンジイソシアネートアダクト体（日本ポリウレタン“コロネートL”）を固形分で4.6重量部（水酸基の1.0倍モル）添加し塗工材料とした。得られた塗工材料を6μのポリエステルフィルム（東レ“ルミラー”）の片側にグラビアコーティングにより約1 g/㎡塗布し、溶剤を乾燥させたのち巻き取り、40℃のむろで48時間熟成し、硬化させた。次いでカーボンブラックをワックス状バインダーに分散させたホットメルトタイプのインキをグラビアコーティングにより約3 g/㎡塗布し、感熱溶

融転写シートを得た。得られた感熱転写シートを用いて日本電機社のサーマルプリンターにより上質紙に印字したところ、サーマルヘッドがスムーズに走行しヘッドカスなど付着することなく十分な濃度で印字された。

#### 実施例 9

下記組成物を温浴温度 90° ~ 100℃ として約 6 時間重合を行って共重合体 (J) を得た。

2-ヒドロキシメタクリレート 390 重量部  
メチルメタクリレート 600 〃  
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 2.5 〃

酢酸エチル 3000 〃

実施例 8 において得られた共重合体 (I) と上記共重合体 (J) の 2 種類の共重合体に対し、有機イソシアネート化合物としてトリレンジイソシアネートアダクト体 (日本ポリウレタン製 “コロネット L”) を固形分で 4.6 重量部 (水酸基の 1.0 倍モル) 添加し塗工材料とした。得られた塗工材料は実施例 8 の記載と同様にしてフィルムにコーティングを行つた後インキを塗布し、感熱転写シートを得た。該シートを用いて印字したところスムーズに走行し、鮮やかな画像が得られると共にヘッドカスの付着もなかつた。

#### 実施例 10

下記組成物を 6 時間還流させ、共重合を行つた。

メチルメタクリレート 320 重量部  
ステアリルメタクリレート 267 重量部  
グリシジルメタクリレート 284 重量部  
トルエン 1290 〃  
メチルエチルケトン 1290 〃  
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 2.5 〃

次いで 0.2 重量部のハイドロキノンを加え反応を停止させた後、アクリル酸 158 重量部ピリジン 10 重量部を加え、乾燥空気を送り込みながら 90° ~ 100℃ で 8 時間反応させた。

得られた塗工材料をポリエステルフィルム 6 μ (東レ “ルミラー”) に版深 4.0 μ のグラビアベタ版で固型分 1.5 g/m<sup>2</sup> になるように均一に塗布し溶剤を乾燥させて、チツソガス雰囲気下で 17.5 KV に加速された電子線を 5 Mrad 照射して硬化させた。

次いで硬化膜の反対面にカーボンブラックが分散されているワックスインキを 120℃ に加熱してリバースロールコート法により 3 g/m<sup>2</sup> になるように塗布して、感熱転写シートを得た。ワックス面と、75 kg ベースフォーム用紙を重ね合わせ、サーマルプリンター (日本電気製) で印字したところステイキングなどのトラブルは全くなく安定した走行性が得られた。比較のためにポリエステルフィルム 6 μ (東レ, “ルミラー”) に同様にしてワックスインキを塗布したものをプリンターにかけたところフィルムがサーマルヘッドに融着して走行不可能

であつた。

#### 実施例 11

下記組成物を 6 時間還流させ共重合を行つた。

メチルメタクリレート 284 重量部  
ステアリルメタクリレート 162 重量部  
2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130 〃  
酢酸エチル 1100 〃  
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 2 〃

- 10 次いで、0.1 重量部のパラメトキシフェノールを加え反応を停止させた後 100 重量部の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートと 2, 4-トルエンジイソシアネートの 1 モル対 1 モル付加物を加え更にジブチルチンジラウレートに 5 重量部加えて、乾燥空気を送りながら 80℃ で 5 時間反応させた。

反応液を室温まで冷却した後 15 重量部の紫外線増感材 (イルガキュア 184 チバガイキ社製) を加え均一に溶解させて、紫外線硬化可能な塗工材料を得た。該塗工材料を実施例 10 と同様にしてただし電子線のかわりに 80 KW/cm の出力を有する紫外線ランプの 10 cm 下を走行速度 10 m/min で通して硬化させ次いで同様にしてワックスインキを塗布して感熱転写シートを得た。得られた感熱転写シートを実施例 10 と同様にしてサーマルプリンターにかけたところ、なめらかに走行した。

#### 実施例 12

下記組成物を 6 時間還流させて共重合させた。

メチルメタクリレート 100 重量部  
メタクリル酸 22 重量部  
ベヘニルメタクリレート 10 重量部  
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 1 重量部  
トルエン 200 重量部  
メチルエチルケトン 200 重量部

次いで 0.05 重量部のハイドロキノンを加え反応を停止させた後、28 重量部のグリシジルメタクリレートと 1 重量部のピリジンを加え乾燥空気を送り込みながら 90° ~ 100℃ で 8 時間反応させた。

- 40 得られた塗工材料を、リバースロールコート法にて、ポリエステルフィルム 6 μ (東レ “ルミラー”) に固型分 2 g/m<sup>2</sup> になるように塗布し、溶剤を乾燥させた後、実施例 1 と同様にして電子線を照射して塗工材料を硬化させた。次にポリエステルフィルムの反対面に昇華性染料 (カヤセツトレッド B 日本化薬製) を含有するグラビアインキを固型分 2 g/m<sup>2</sup> になるように印刷し感熱転写シートを得た。

得られた感熱転写シートをポリブチルメタクリレートが塗布されている、75 kg ベースのフォーム用紙と重ね合わせ、松下電産製サーマルプリンターにかけたところ安定した走行性と、鮮明な赤色の印字物が得られた。

#### 実施例 13

実施例10と同様にして得られた塗工材料をポリエステルフィルム6 $\mu$ （東レ“ルミラー”）に固型分が1.5g/ $\text{m}^2$ になるように均一に塗布し溶剤を乾燥させて巻取り状態にした。

次いで巻取りのまま、 $\gamma$ 線を5Mrad照射して塗工材料を硬化させた。

該フィルムの反対の面に実施例1と同様にワツクスインキを塗布して感熱転写シートを得た。実施例1と同様に印字テストを行つた結果非常に安定した走行性能が得られた。

#### 実施例14

下記組成物を6時間還流させ、共重合を行つた。

メチルメタクリレート	320重量部
ステアリルメタクリレート	267 "
グリシジルメタクリレート	284 "
トルエン	1290 "
メチルエチルケトン	1290 "
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	2.5 "

次いで0.2重量部のヒドロキノンを加え反応を停止させた後、アクリル酸158重量部、ピリジン10重量部を加え、乾燥空気を送り込みながら90 $^{\circ}$ ～100 $^{\circ}$ で8時間反応させた。

該反応液に50重量部のトリメチロールプロパントリアクリレートを加え均一に溶解させた。

得られた塗工材料を実施例10に記載と同様の方法でポリエステルフィルムに塗布後硬化し、硬化膜の反対面にインキを塗布して感熱転写シートを得た。このものはステイキングなどのトラブルは全くなく安定した走行性が得られた。

#### 実施例15

下記組成物を6時間還流させ共重合を行つた。

ブチルメタクリレート	284重量部
ステアリルメタクリレート	162重量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	130 "
酢酸エチル	1100 "
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	2 "

次いで、0.1重量部のパラメトキシフェノールを加え反応を停止させた後100重量部の2ヒドロキシエチルアクリレートと2,4-トルエンジイソシアネートの1モル対1モル付加物を加え更にジブチルチンジラウリートを5重量部加えて、乾燥空気を送りながら80 $^{\circ}$ で5時間反応させた。反応液に100重量部のジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、30重量部の紫外線増感剤（イルガキュア184、チバガイギー社製 紫外線増感剤）を加え均一に溶解させて、紫外線硬化可能な塗工材料を得た。該塗工材料を実施例14と同様にしてただし電子線のかわりに80KW/cmの出力を有する紫外

線ランプの10cm下を走行速度10m/minで通して硬化させ次いで同様にしてワツクスインキを塗布して感熱転写シートを得た。得られた感熱転写シートを実施例1と同様にしてサーマルプリンターにかけたところ、なめらかに走行した。

#### 実施例16

下記組成物を6時間還流させて共重合させた。

メチルメタクリレート	100重量部
メタクリル酸	22重量部
ベヘニルメタクリレート	10重量部
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	1重量部

トルエン	200重量部
メチルエチルケトン	200重量部

次いで0.05重量部のヒドロキノンを加え反応を停止させた後、28重量部のグリシジルメタクリレートと1重量部のピリジンを加え乾燥空気を送り込みながら90 $^{\circ}$ ～100 $^{\circ}$ で8時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後、トリメチロールプロパントリメタクリレートを50重量部加えて均一に溶解させ、塗工材料を得た。

得られた塗工材料を実施例12に記載と同様の方法でポリエステルフィルムに塗布後硬化し、硬化膜の反対面にインキを塗布して感熱転写シートを得た。このものはステイキングなどのトラブルは全くなく、安定した走行性を有する。

#### 実施例17

実施例14と同様にして得られた塗工材料をポリエステルフィルム6 $\mu$ （東レ“ルミラー”）に固型分が1.5g/ $\text{m}^2$ になるように均一に塗布し溶剤を乾燥させて巻取り状態にした。

次いで巻取りのまま、 $\gamma$ 線を5Mrad照射して塗工材料を硬化させた。

該フィルムの反対の面に実施例1と同様にワツクスインキを塗布して感熱転写シートを得た。実施例1と同様に印字テストを行つた結果、非常に安定した走行性能が得られた。

#### 実施例18

下記組成物を6時間還流させ、共重合を行つた。

メチルメタクリレート	320重量部
ステアリルメタクリレート	267重量部
グリシジルメタクリレート	284重量部
トルエン	1290重量部
メチルエチルケトン	1290 "
$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	2.5 "

次いで0.2重量部のヒドロキノンを加え反応を停止させた後、アクリル酸158重量部、ピリジン10重量部を加え、乾燥空気を送り込みながら90 $^{\circ}$ ～100 $^{\circ}$ で8時間反応させて共重合体(K)を得た。

別に下記組成物を同様にして重合させた後

メチルメタクリレート 100重量部

グリシジルメタクリレート 70重量部

酢酸エチル 600重量部

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

1重量部

0.05重量部のヒドロキノン及び3.5重量部のアクリル酸および、2.5重量部のピリジンを加えて反応させ共重合体(L)を得た。

共重合体(K)と共重合体(L)を均一に溶解もしくは分散させて塗工材料を得た。共重合体(K)と共重合体(L)の割合は40重量部:60重量部であつた。

得られた塗工材料を実施例10に記載と同様の方法でポリエステルフィルムに塗布後硬化し、硬化膜の反対面にインキを塗布して感熱転写シートを得た。このものは、ステイキングなどのトラブルは全くなく、安定した走行性を有する。

#### 実施例19

下記組成物を6時間還流させ共重合を行つた。

ブチルメタクリレート 284重量部

ステアリルアクリレート 162重量部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

65 "

酢酸エチル 1100 "

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

2 "

次いで、0.1重量部のパラメトキシフェノールを加え反応を停止させた後100重量部に2-ヒドロキシエチルアクリレートと2,4-トルエンジイソシアネートの1モル対1モル付加物を加え更にジブチルチンジラウリレートを5重量部加えて乾燥空気を送りながら80℃で5時間反応させて共重合体(M)を得た。

別に下記組成物を同様にして共重合させた後

メチルメタクリレート 200重量部

ブチルメタクリレート 142重量部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

65 "

酢酸エチル 1200 "

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

2 "

0.1重量部のパラメトキシフェノールを加え反応を停止させた後、100重量部の2-ヒドロキシエチルアクリレートと2,4-トルエンジイソシアネートの1モル対1モル付加物を加え更にジブチルチンジラウリレートを5重量部加えて乾燥空気を送りながら80℃で5時間反応させて共重合体(N)を得た。次いで共重合体(M)100重量部、共重合体(N)50重量部、紫外線増感剤(イルガキュア184、チバガイギー社製)2.5重量部を均一に溶解させて紫外線硬化可能な塗工材料を得た。該塗工材料を実施例10と同様にしてただし電子線のかわり

に80KW/cmの出力を有する紫外線ランプの10cm下を走行速度10m/minで通して硬化させ次いで同様にしてワツクスインキを塗布して感熱転写シートを得た。得られた感熱転写シートを実施例1と同様にしてサーマルプリンターにかけたところ、なめらかに走行した。

#### 実施例20

下記組成物を6時間還流させて共重合させた。

メチルメタクリレート 100重量部

メタクリル酸 22重量部

ベヘニルメタクリレート 10重量部

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

1重量部

トルエン 200重量部

メチルエチルケトン 200重量部

次いで0.05重量部のヒドロキノンを加え反応を停止させた後、28重量部のグリシジルメタクリレートと1重量部のピリジンを加え乾燥空気を送り込みながら90℃~100℃で8時間反応させて共重合体(O)を得た。上記共重合体(O)100重量部、実施例18に記載の共重合体(L)20重量部を均一に溶解もしくは分散させて塗工材料を得た。

得られた塗工材料をリバースロールコート法にてポリエステルフィルム6 $\mu$ (東レ“ルミラー”)に固型分が2g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、溶剤を乾燥させた後、実施例1と同様にして電子線を照射して塗工材料を硬化させた。次にポリエステルフィルムの反対面に昇華性染料を含有するグラビアインキ(カヤセツトレットB 日本化薬製)を固型分2g/m<sup>2</sup>になるように印刷し感熱転写シートを得た。

得られた感熱転写シートをポリブチルメタクリレートが塗布されている75kgベースのフォーム用紙と重ね合わせ、サーマルプリンター(松下電器製)にかけたところ安定した走行性と鮮明な赤色の印字物が得られた。

#### 実施例21

実施例18と同様にして得られた塗工材料をポリエステルフィルム6 $\mu$ (東レ“ルミラー”)に固型分が1.5g/m<sup>2</sup>になるように均一に塗布し溶剤を乾燥させて巻取り状態にした。

次いで巻取りのまま、 $\gamma$ 線を5Mrad照射して塗工材料を硬化させた。

該フィルムの反対の面に実施例10と同様にワツクスインキを塗布して感熱転写シートを得た。実施例10と同様に印字テストを行つた結果非常に安定した走行性能が得られた。

#### 実施例22

下記組成物を6時間還流させ、共重合を行つた。

メチルメタクリレート 320重量部

ステアリルメタクリレート 267重量部

グリシジルメタクリレート 284重量部

トルエン 1290 "

メチルエチルケトン 1290 〃  
 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

2.5 〃

次いで0.2重量部のヒドロキノンを加え反応を停止させた後、アクリル酸158重量部ピリジン10重量部を加え、乾燥空気を送り込みながら90°~100℃で8時間反応させて共重合体(P)を得た。

別に下記組成物を同様にして重合させた後、

メチルメタクリレート 100重量部  
 グリシジルメタクリレート 70重量部  
 酢酸エチル 600重量部  
 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

1重量部

0.05重量部のヒドロキノン及び35重量部のアクリル酸および2.5重量部のピリジンを加えて反応させ共重合体(Q)を得た。

共重合体(P)と共重合体(Q)およびトリメチロールプロパントリアクリレートを下記配合にして均一に溶解させて塗工材料を得た。

共重合体(P) 40重量部

共重合体(Q) 60 〃

トリメチロールプロパントリアクリレート

1 〃

得られた塗工材料を実施例10に記載と同様の方法でポリエステルフィルムに塗布後硬化し、硬化膜の反対面にインキを塗布して感熱転写シートを得た。このものはステイキングなどのトラブルは全くなく、良好な走行性を有する。

#### 実施例23

下記組成物を6時間還流させ共重合を行つた。

ブチルメタクリレート 284重量部  
 ステアリン酸 162重量部  
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

65 〃

酢酸エチル 1100 〃

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

2 〃

次いで、0.1重量部のパラメトキシフェノールを加え反応を停止させた後100重量部の2-ヒドロキシエチルアクリレートと2,4-トルエンジイソシアネートの1モル対1モル付加物を加え更にジブチルチンジラウリレートを5重量部加えて、乾燥空気を送りながら80℃で5時間反応させて共重合体(R)を得た。

別に下記組成物を同様にして、共重合させた後

メチルメタクリレート 200重量部  
 ブチルメタクリレート 142 〃  
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

65 〃

酢酸エチル 1200 〃

$\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

2 〃

0.1重量部のパラメトキシフェノールを加え反応を停止させた後、100重量部の2-ヒドロキシエチルアクリレートと2,4-トルエンジイソシアネートの1モル対1モル付加物を加え更にジブチルチンジラウリレートを5重量部加えて乾燥空気を送りながら80℃で5時間反応させて共重合体(S)を得た。次いで下記組成物を均一に溶解させて、紫外線硬化可能な塗工材料を得た。

共重合体(R) 100重量部

10 共重合体(S) 50重量部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

10重量部

紫外線増感剤(イルガキュア184、チバガイギー社製) 2.5重量部

該塗工材料を実施例10と同様にしてただし電子線のかわりに80KW/cmの出力を有する紫外線ランプの10cm下を走行速度10m/minで通して硬化させ次いで同様にしてワックスインキを塗布して感熱転写シートを得た。得られた感熱転写シートを実施例10と同様にしてサーマルプリンターにかけたところ、なめらかに走行した。

20

#### 実施例24

下記組成物を6時間還流させて共重合させた。

メチルメタクリレート 100重量部  
 メタクリル酸 22重量部  
 ベヘニルメタクリレート 10重量部  
 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル

1重量部

トルエン 200重量部

メチルエチルケトン 200重量部

30

次いで0.05重量部のヒドロキノンを加え反応を停止させた後、28重量部のグリシジルメタクリレートと1重量部のピリジンを加え乾燥空気を送り込みながら90°~100℃で8時間反応させて共重合体(T)を得た。下記組成物を均一に溶解もしくは分散させて、塗工材料を得た。

共重合体(T) 100重量部

共重合体(Q) 20重量部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

20重量部

40

得られた塗工材料を実施例20に記載と同様の方法にてポリエステルフィルムに塗布、硬化後、反対面にインキを塗布して感熱転写シートを得た。このものは安定した走行性を有し、鮮明な赤色の印字物が得られた。

#### 実施例25

実施例22と同様にして得られた塗工材料をポリエステルフィルム6 $\mu$ (東レ「ルミラー」)に固型分が1.5g/m<sup>2</sup>になるように均一に塗布し溶剤を乾燥させて巻取り状態にした。

次いで巻取りのまま、 $\gamma$ 線を5Mrad照射して塗工材料を硬化させた。

50

該フィルムの反対の面に実施例10と同様にワツクスインキを塗布して感熱転写シートを得た。実施例10と同様に

印字テストを行つた結果、非常に安定した走行性能が得られた。

10

20

30

40

50